IRAQI Academic Scientific Journals
Samarra Journal of Pure and Applied Science
SJPAS
مجلة سامراء للعلوم البحتة والتطبيقية
www.sjpas.com
p ISSN: 2663-7405
e ISSN: 2789-6838

تأثير اضافة انابيب الكربون النانوية المحضرة على الثبات الضوئي لمتعدد كلوريد الفاينيل

اماني اياد حسين[1]*، لقاء حسين علوان[2]، احمد عبدالاله احمد[1]
1 قسم الكيمياء، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية
2 قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة سامراء
3 مركز بحوث البوليمر، الجامعة المستنصرية
البحث مستل من اطروحة دكتوراه الباحث الاول

https://doi.org/10.54153/sjpas.2022.v4i1.320

معلومات البحث:
تأريخ الاستلام: 2021/10/07
تأريخ القبــول: 2021/11/15
الكلمات المفتاحية:
انابيب الكاربون النانوية، متعدد كلوريد الفاينيل، التثبيت الضوئي، مورفولوجي، الاشعة فوق البنفسجية
معلومات المؤلف

الايميل:
الموبايل:

الخلاصة:

تم تحضير اغشية رقيقة من متعدد كلوريد الفاينيل والذي يعاني من تغيرات وتحلل ضوئي عند تعرضه للعوامل الجوية لذا فانه يحتاج لإدخال مضافات تعمل كمثبتات ضوئية.في هذه الدراسة تم استخدام انابيب الكاربون النانوية والتي استخدمت كمثبت ضوئي لمتعدد كلوريد الفاينيل PVC بينت النتائج ان انابيب الكربون النانوية ادت الى التقليل من فقدان الوزن والتغييرات التي تحدث على سطح اغشية PVC عند تعرض هذه الاغشية للاشعة فوق البنفسجية تعمل المضافات عن طريق امتصاص الاشعة فوق البنفسجية على الحد من كسر السلاسل البوليمرية وفقدان الوزن وتغييرات السطح ، تم قياس ثابت السرعة ، وحساب معامل الكربونيل والبولين ودراسة سطح البوليمر بجهاز المجهر الالكتروني الماسح.

المقدمة

تعد انابيب الكاربون النانوية من اهم المكونات الاساسية في تصنيع الاجهزة الالكترونية حيث تمتاز بان لها خصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة عن المواد الاعتيادية من مساحة سطحية عالية وقوة ميكانيكية وحركة الكترونات مميزة[1] . تم ادخال انابيب الكاربون النانوية في مصفوفة بوليمر متعدد كلوريد الفاينيل فحسنت من خواصه الالكترونية والميكانيكية والهيكلية وتم الحصول على مزيج فريد من الخصائص المتأصلة في البوليمر مع انابيب الكاربون النانوية. حيث تم تغيير خصائص الاغشية البوليمرية لبوليمر متعدد كلوريد الفاينيل مع المركبات النانوية عن طريق تغيير تكوين مصفوفة البوليمر وانابيب الكاربون النانوية.
يؤدي دمج انابيب الكاربون مع البوليمرات الى احداث تغييرات في الخصائص الناتجة وتحسينها مثل الوزن الخفيف والمرونة العالية والقدرة على التصنيع في درجات حرارة منخفضة علاوة على التكلفة المنخفضة[3,2] .

اجتذبت الخواص الضوئية والخصائص الكهربائية للبوليمرات اهتماما كبيرا نظراً لتطبيقاتها في الاجهزة المختلفة اذ تم التركيز على التقنيات الواعدة مثل البطاريات وخلايا الوقود والمكثفات الفائقة لتخزين وتحويل الطاقة بسبب ارتفاع طاقتها والقدرة على الشحن السريع والعمر الطويل والتأثير البيئي المنخفض مع الحاجة المتزايدة لتطوير معدات تخزين طاقة خفيفة الوزن عالية الاداء تتمتع بمرونة جيدة مع كونها امنة لتلبية الطلب المتزايد بسرعة على الاجهزة الالكترونية المحمولة مثل الهواتف الخلوية والشاشات المرنة [4].

يعد متعدد كلوريد الفاينيل من أكثر البوليمرات استخداما يتميز بصلادته ومقاومته للتآكل وسهولة الحصول عليه وتكلفته الواطئة لذلك يستخدم في البناء واغراض العزل المنزلي بكثرة مثل الابواب والشبابيك ويستخدم في تصنيع الكابلات والتعبئة والتغليف [6,5] وهو مادة صلبة بيضاء قابلة للذوبان في رباعي هيدرو فيوران يحتوي على مجاميع كلور جانبية وهي السبب في

زيادة التجاذبات الداخلية وبالتالي زيادة في الصلابة والقوة. ويعد بوليمر قطبي بسبب وجود (C-Cl) هذه الخصائص تجعله يمتلك ثابت عزل كهربائي عالي ويتميز باستقرارية عالية لكنه غير مستقر في درجات الحرارة العالية ويتفكك عند التعرض الطويل للأشعة فوق البنفسجية والعوامل الجوية الطبيعية مما يؤدي الى اكسدته وتحلله ضوئياً تحدث عملية التجزئة الضوئية عند درجات حرارة اعلى من 400C اذ يبدأ لونه بالتغير الى لون غامق [8,7] وتؤدي الاكسدة الى تكون البيروكسيدات يصاحبها تشقق على السطح ولذلك تستخدم بعض المضافات لتعزيز ثباته ضوئياً حيث تم في هذا البحث استخدام انابيب الكاربون النانوية والتي عملت كمثبت ضوئي للحفاظ على متعدد كلوريد الفاينيل. لذا هدفت الدراسة الى استخدام انابيب الكربون النانوية المحضرة من المخلفات الصناعية كمثبت لمتعدد كلوريد الفاينيل ضد التكسر الضوئي.

المواد وطرائق العمل

الياف مخلفات القطن تم الحصول عليها من الشركة العامة للمنسوجات القطنية، هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) من شركة Scharlau ACS، حامض الهيدروكلوريك المركز(HCl) من شركة ROMIL-SA، ايثانول(C_2H_5OH) من شركة Scharlau بتركيز 96% ، ماء مقطر ، متعدد كلوريد الفاينيل ، رباعي هايدرو فيوران (C_4H_8O).

الاجهزة المستخدمة

فرن حرق من نوع (Nabertherm) ، ميزان حساس بأربع مراتب عشرية من نوع KERN ، فرن تجفيف من نوع Vacuum Drying Oven DP61 ، المجهر الالكتروني الماسح Scanning electron microscopy-AIS2300C ،جهاز موجات فوق الصوتية من نوع POWER SONIC 410 ، هيتر مع محرك من نوع Lab Tech، كبسولة حديد مصنعة يدوياً استخدمت اثناء الحرق، جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء من نوع Jasco FT/IR 4200، جهاز قياس الاشعة فوق البنفسجية – المرئية من نوع Shimadzu 1900، جهاز تشعيع الرقائق البوليمرية من نوع Q.U.V Accelerated Weathering Tester.

تحضير انابيب الكربون النانوية CNT**:** تم استخدام مخلفات القطن CLs كمواد اولية لتحضير أنابيب الكربون النانوية[9]

تحضير رقائق متعدد كلوريد الفينيل:

اعدت رقائق متعدد كلوريد الفينيل بإذابة(0.5 gm) منه في (50ml) من رباعي هايدرو فيوران بالتحريك المستمر.

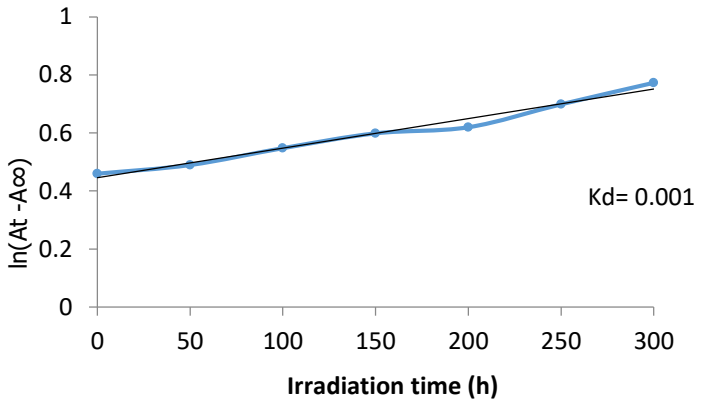
تم تشويب PVC عن طريق مزج تراكيز مختلفة وهي (0.75% , 0.5% , 0.25%) من وزن انابيب الكاربون النانوية الى المحلول الحاوي على البوليمر وتم صبها في قوالب زجاجية وتركت لتجف بطريقة التبخير عند درجة حرارة الغرفة لمدة 24h ليتم الحصول على الاغشية الرقيقة[11,10] .

قياس معدل التحلل الضوئي باستخدام الاشعة فوق البنفسجية

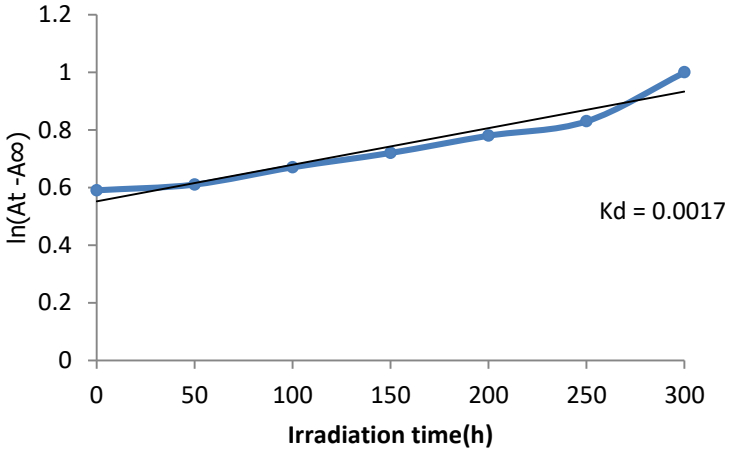
شععت الرقائق المحضرة باستعمال جهاز التشعيع (معجل) ذو شدة 6.2 x10-9dmein s-1nm المصباح يعطي طيفا ذا مدى بين (250-380 nm) تم تشعيع البوليمر باستخدام الاشعة فوق البنفسجية اذ وضعت بشكل موازي للمصباح لضمان تعرض رقائق البوليمر للأشعة فوق البنفسجية تمت متابعة التغييرات لأوقات مختلفة من (0-300h) لتحديد ثابت معدل التحلل الضوئي للاستقرارية الضوئية تم استخدام معادلة المرتبة الاولى

$$\ln (A_t - A_\infty) = \ln (A_0 - A) - kdt \quad .....(1)$$

عند رسم خط مستقيم بين $\ln(A_0 - A_\infty)$ مقابل وقت التشعيعt نحصل على خط مستقيم يساوي kd وهذا يعني ان التحلل الضوئي للأغشية يتبع حركية المرتبة الاولى [12].اذ A0 تمثل الامتصاصية لفلم متعدد كلوريد الفاينيل الحاوية على تركيز معين من المركب المضاف قبل عملية التشعيع وتمثلAtالامتصاصية بعد مرور زمن tعلى عملية التشعيع و A_∞ الامتصاصية عند ما لا نهاية .



الشكل 1: يوضح التغيير في ln (At-A∞) مع الزمن لرقائق PVC+CNT

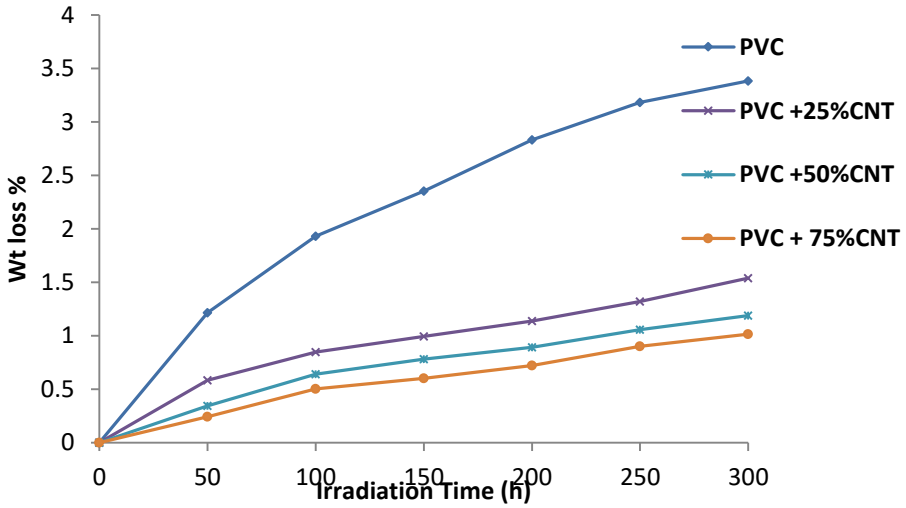


الشكل 2: يوضح التغيير في ln (At-A∞) مع الزمن لرقائق PVC

طريقة فقدان الوزن

تمت متابعة التغيرات الحاصلة في الوزن اثناء عملية التشعيع اذ ان W1وزن الرقائق قبل التشعيع و W2وزن الرقائق بعد التشعيع وتم حساب الفقدان بالوزن حسب المعادلة الاتية [13,14].

$$\text{Weight loss \%} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100 \quad \ldots\ldots(2)$$

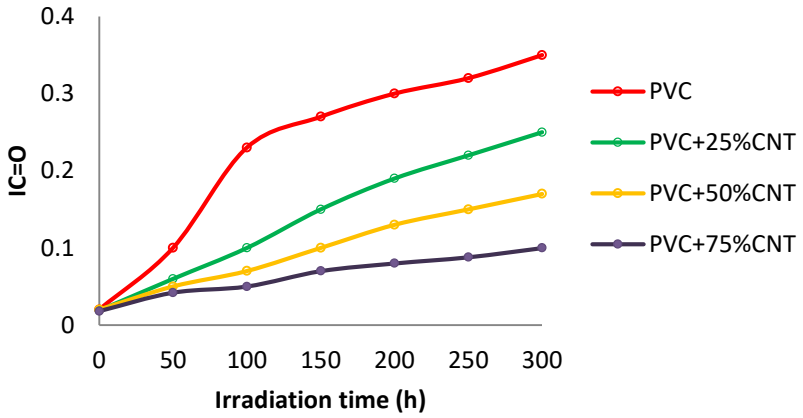


الشكل 3: التغير الحاصل في الوزن (%) لرقائق متعدد كلوريد الفاينيل اثناء التشعيع

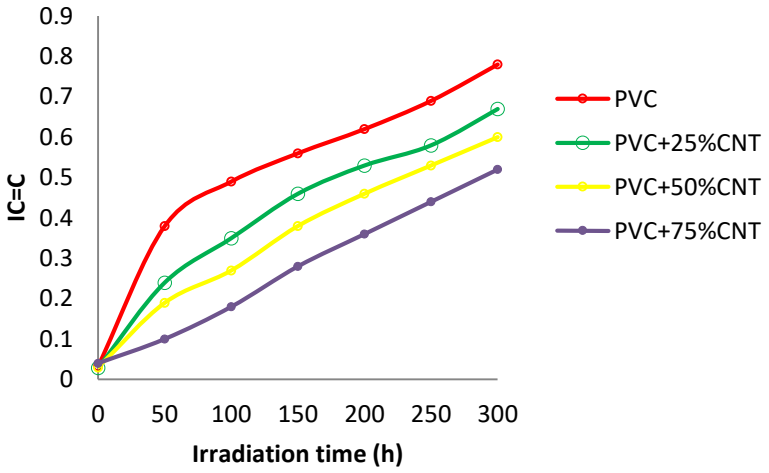
التحليل الطيفي باستخدام الاشعة تحت الحمراء

تم حساب معاملات الكاربونيل($IC=O$) و مجموعة البولين ($IC=C$) . وكان امتصاص مجموعة الكربونيل عند -1722cm) (1 ، اما مجموعة البولين كانت عند (1602cm-1) تم اكمال الحسابات باستخدام المعادلة 3اذ ان AS امتصاصية الاصرة بعد التشعيع و Ar امتصاصية الاصرة المرجع[16,15]

$$I=\frac{As}{Ar} \quad .....(3)$$



الشكل 4: التغيير الحاصل في مؤشر الكاربونيل لاغشية PVC خلال التشعيع

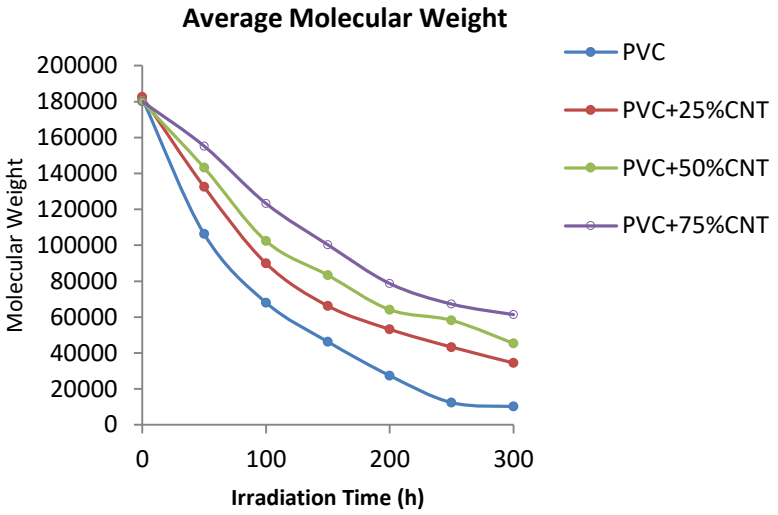


الشكل 5: يوضح التغير الحاصل في مؤشرالبولين لاغشية PVC خلال التشعيع

متابعة التحلل الضوئي بواسطة حساب معدل الوزن الجزيئي*Mv*:

يؤدي تشعيعPVC الى انخفاض الوزن الجزيئي بسبب تكون المواد المتطايرة فتنخفض اللزوجة [ŋ] تم استخدام علاقة Mark-Houwink الموضحة في المعادلة[18,17]

$$[\eta] = 1.38 * 10\text{-}4 \ (MV)\ 0.77 \quad ....(4)$$



الشكل 6: يوضح التغيير الحاصل في معدل الوزن الجزيئي لأغشيةPVC خلال التشعيع

تشخيص سطح البوليمر قبل وبعد اضافةCNT

تم دراسة سطوح الافلام المحضرة للمقارنة بين سطح البوليمر الغير مشعع والبوليمر الذي تم تشعيعه ومقارنتها في حال وجود المضافات بعد مدة 300h من التشعيع [19,20]

النتائج والمناقشة

ان تشعيع افلام متعدد كلوريد الفاينيل يؤدي الى تغييرات واضحة في الوزن اذ تزداد نسبة خسارة الوزن بازدياد مدة التشعيع ويتم تحديد كفاءة ثباتية البوليمرات من خلال نسبة فقدان الوزن من الاغشية البوليمرية بوجود مضافات وعدم وجودها توضح النتائج النقصان الحاصل بالنسبة المئوية الوزنية بوجود المضافات وعدم وجودها كما موضح في الشكل (3) .

ان تشعيع الافلام يسبب تغيير في مطيافية الاشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفاينيل قبل وبعد التشعيع من خلال متابعة مؤشرات الهيدروكسيل والكاربونيل نلاحظ تحول اغشية متعدد كلوريد الفاينيل الى اللون الاصفر بعد عملية التشعيع بسبب تكون مجاميع الكاربونيل المختلفة والاواصر المزدوجة تعتبر الزيادة في معامل امتصاص الكاربونيل والبولين قياس لزيادة سرعة التجزئة بالاكسدة الضوئية وان ادخال المضافات المتمثلة بانابيب الكاربون النانوية وبتراكيز مختلفة ادت الى تثبيت الافلام ضوئيا من خلال ملاحظة الانخفاض في معامل الكاربونيل والبولين بالمقارنة مع اغشية متعدد كلوريد الفاينيل الخالي من المضافات كما موضح في الشكل (4) .

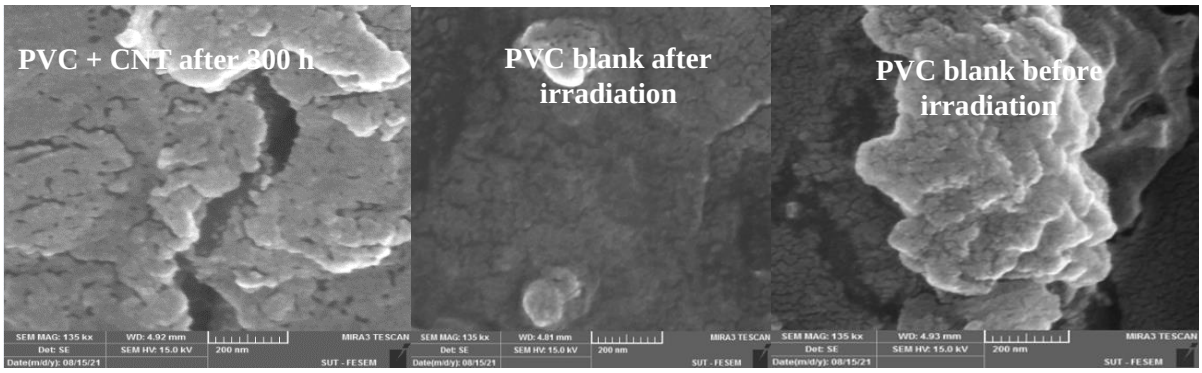
تمتص اغشية متعدد كلوريد الفاينيل عند اطوال موجية اعلى من 220 nm وتمتد الى اطوال موجية اعلى عند تشعيعها بالاشعة فوق البنفسجية بسبب تكون مجاميع الكاربونيل والبولين من خلال الاكسدة الضوئية .ان الخصائص الفيزيائية للمواد المضافة للبوليمر تلعب دور في تحديد الثباتية الضوئية اذ تعمل كمثبتات ضوئية او مضادات اكسدة وتم حساب ثابت معدل التحلل الضوئي Kd بواسطة طيف الاشعة فوق البنفسجية للاغشية

ان الاغشية المستقرة ضوئيا تكون قيمة Kd لها منخفض مما يدل على استقرارها تجاه الاشعة فوق البنفسجية كما موضح في الاشكال (1) و(2).

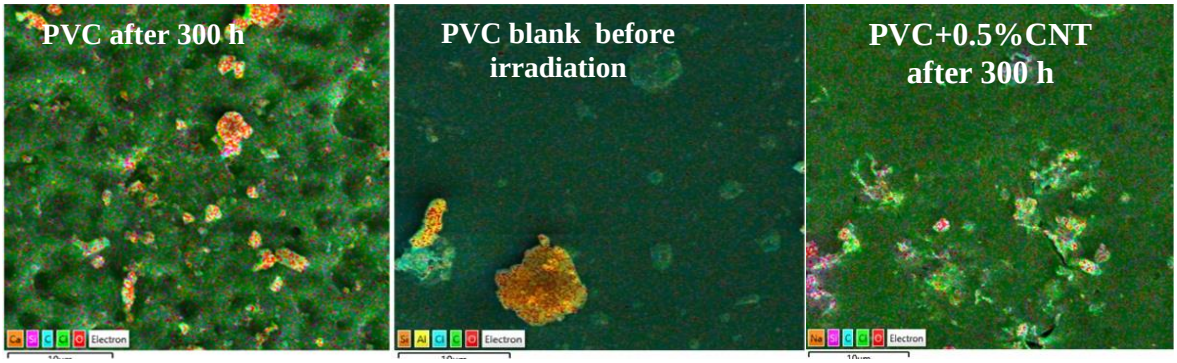
تمت متابعة سرعة عملية التجزئة الضوئية لاغشية متعدد كلوريد الفاينيل بواسطة معدل الوزن الجزيئي اللزوجي $(M\upsilon)$ قبل وبعد التشعيع باوقات مختلفة وبوجود المضافات وعدم وجودها باستخدام المذيب رباعي هايدرو فيوران وجد ان معدل الوزن الجزيئي اللزوجي يقل بزيادة زمن التشعيع بسبب تكسر سلاسل البوليمر كما في الشكل(5).

ان دراسة سطوح الافلام البوليمرية المحضرة (Morphology) يعطي تصور عن السطح والتغييرات والعيوب الحاصلة على السطح نتيجة للتعرض للعوامل الجوية المختلفة التي تسبب تجزئة البوليمر في عملية التحلل الضوئي الذي يمكن ان يسبب قطع للسلاسل البوليمرية [21,22]

تمت دراسة سطوح الافلام المحضرة من متعدد كلوريد الفاينيل النقي و متعدد كلوريد الفاينيل المشوب بأنابيب الكاربون النانوية CNT قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية لمدة 300hتوضح الصور درجة الاضرار على سطوح الافلام (Blank) اذ تبين الصور تكون شقوق وتشوهات ناتجة عن تحلل البوليمر في حين ان الصور تبين بأن الاضافات قد عملت على حماية سطح البوليمر من التشوهات وبالتالي زيادة الاستقرارية ضد العوامل الجوية المختلفة .
ان السبب في تكون شقوق صغيرة واخاديد على سطح البوليمر ناتج من قطع السلاسل البوليمرية نتيجة التعرض للتشعيع كما في الشكل (6) و(7) [23,24]



الشكل 7: صور SEM لمتعدد كلوريد الفاينيلالنقي قبل وبعد التشعيع وبوجود CNT بعد 300 ساعة من التشعيع



الشكل 8: صور مجهرية microscopلمتعدد كلوريد الفاينيل بوجود CNT وعدم وجودها قبل وبعد التشعيع (حجم التكبير 400 مرة

الاستنتاج

تم استخدام انابيب الكاربون النانوية كمضاف لبوليمر كلوريد الفاينيل الذي اثبتت كفاءتها العالية في حماية سطح البوليمر من التكسر الضوئي وتم اثبات ذلك عن طريق دراسة التغييرات في الوزن ودراسة سطوح اغشية البوليمر.

References

1-S.Horicoshi and N.Serpone,Eds. (2013) ,Microwaves in Nanopartical Synthesis, Wiley-VCH,Cambridge, UK&CO.KGaA,Dusseldorf,Germany, 1st edition.

2-Ismail, L. N., Zulkefle, H., Herman, S. H., & Rusop Mahmood, M. (2012). Influence of doping concentration on dielectric, optical, and morphological properties of PMMA thin films. Advances in materials science and Engineering,.

3- Abd El-Kader K.M. and A.S.Orabi,(2002) “Spectroscopic behavior of poly(vinyl alcohol) films with different molecular weights” Polymer Testing,vol. 21,no.5,pp.591-595,.

4- Hamad, T. K. (2013). Refractive index dispersion and analysis of the optical parameters of (PMMA/PVA) Thin film. Al-Nahrain Journal of Science, 16(3), 164-170.

5- Chaochanchaikul, K., Rosarpitak, V., & Sombatsompop, N. (2013). Photodegradation profiles of PVC compound and wood/PVC composites under UV weathering. Express Polymer Letters, 7(2).

6- J., A.J.; Donaldson, J.D. Determination of HCl and VOC emission from thermal degradation of PVC in the absence and presence of copper, copper(II) oxide and copper(II) chloride. J. Chem. 2009, 6, 685–692, doi:10.1155/2009/753835.

7- Millet, H., Vangheluwe, P., Block, C., Sevenster, A., Garcia, L., & Antonopoulos, R. (2018). The Nature of Plastics and Their Societal Usage.

8- Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526), 1977-1984.

9- Husain, A. A.,Alwan, L. H.,& Ahmed,A.A. (2021) . Preparation and diagnosis of carbon nanotubes from industrial cotton residues by using green chemistry technology .Samarra journal of pure and Applied Science , 3 (3). .

10-Z., El-Hiti, G. A., Ahmed, A., Altaee, N., & Yousif, E. (2016). Photocatalytic degradation of polyhydroxybutyrate films using titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst. Russian Journal of Applied Chemistry, 89(9), 1536-1543.

11- Shaalan, N., Muslih, R., & Yousif, E. (2016). Photostability study of some modified poly (vinyl chloride) containing pendant Schiff's bases. Baghdad Science Journal, 13.

12-Khan, S. R., Tawakkul, M., Sayeed, V. A., Faustino, P., & Khan, M. A. (2012). Stability characterization, kinetics and mechanism of degradation of dantrolene in aqueous solution: effect of pH and temperature.

13--Adán, C., Marugán, J., Mesones, S., Casado, C., & Van Grieken, R. (2017). Bacterial inactivation and degradation of organic molecules by titanium dioxide supported on porous stainless steel photocatalytic membranes. Chemical engineering journal, 318, 29-38.

14- Pospıšil, J., & Nešpurek, S. (2000). Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. Progress in Polymer Science, 25(9), 1261-1335.

15- Ranby, B. G., & Rabek, J. F. (1975). Photodegradation, photo-oxidation, and photostabilization of polymers. New York, Wiley.

16- Real, L. P., Ferraria, A. M., & do Rego, A. B. (2008). Comparison of different photo-oxidation conditions of poly (vinyl chloride) for outdoor applications. Polymer testing, 27(6), 743-751.

17- Pepperl, G. (2000). Molecular weight distribution of commercial PVC. Journal of vinyl and additive technology, 6(2), 88-92.18- M., J.E. (Ed.)(2007), Physical Properties of Polymers Handbook; Springer: New York, NY, USA,

18- Mark, J. E. (Ed.). (2007). Physical properties of polymers handbook (Vol. 1076, p. 825). New York: Springer.

19- J., Shi, X. M., & Jiang, G. D. (2008). Different photodegradation processes of PVC with different average degrees of polymerization. Journal of applied polymer science, 107(1), 528-540.

20- Sabaa, M. W., Oraby, E. H., Naby, A. S. A., & Mohamed, R. R. (2006). N-phenyl-3-substituted 5-pyrazolone derivatives as organic stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) against photodegradation. Journal of applied polymer science, 101(3), 1543-1555.

21-Valkoa, L., Kleinb, E., Kovarikb, P., & Simonb, P. (2001). HPLC stanovenie sacharidov v procese modelovaného zrýchleného starnutia papiera. Eur Polym J, 37, 1123-1133.

22- Abouda,N.A., Jasima, B. E.,&Rheimab ,A.M.(2021). Methylene Orange dye removal in aqueous solution using synthesized CdO-MnO2 nanocomposite: kinetic and thermodynamic studies , Chalcogenide Letters, 18(5) , 237 –43.

23-Basma Esam Jasim1, Zainab Naief Mageed2, Zahraa S. Al-Garawi,(2020)- Nanochitosan grafting sodium alginate improve loading and release of the antibiotic 'streptomycin', for drug release applications, Journal of Physics, 1660 (2020) 012030 ,IOP Publishing ,doi:10.1088/1742-660/1/012030

24- AHMED MAHDI RHEIMA , NIBRAS ABDUL-AMEER ABOUD, BASMA ESAM JASIM,(2021), Synthesis and structural characterization of ZnTiO3 nanoparticles via modification sol-gel prosses for assessment of their antimicrobial activity, Research Article.

IRAQI Academic Scientific Journals

Samarra Journal of Pure and Applied Science

SJPAS

www.sjpas.com

p ISSN: 2663-7405
e ISSN: 2789-6838

Effect of prepared carbon nanotube as photo stabilizer of poly (vinyl chloride)

Amani Ayad Husain[1*], Liqaa Hussein Alwan[2], Ahmed A. Ahmed

1 Chemistry department, College of Science, Almustansirrya University
2 Department of Chemistry, College of Education, University of Samarra
3 Almustansirrya University / Polymer research unit

https://doi.org/10.54153/sjpas.2022.v4i1.320

Article Information

Received: 07/10/2021
Accepted: 15/11/2021

Keywords:

carbon nanotube, poly vinyl chloride, photo stabilization, morphology, ultra violet

Corresponding Author

Mobile:

Abstract

Thin films of poly vinyl chloride , which suffer from changes and photo degradation when exposed to atmospheric effects, were prepared so it needs to introduce additives that act as optical stabilizers as was done in the current research as carbon nanotubes have been used as a optical stabilizer of PVC polymer, which has reduced weight loss and changes that occur on the surface when these films are irradiated, the additives work by absorbing ultraviolet radiation to reduce polymer chain fracture, weight loss and Surface changes. The velocity constant was measured, the carbonyl and polyene modulus was calculated and the polymer surface was studied with a scanning electron microscope.